

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DIALOG(R)File 351:Derwent CPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007481421 **Image available**
WPI Acc No: 1988-115355/198817
XRAM Acc No: C88-051771
XRPX Acc No: N88-087664

Water based ink jet recording - based on polyamide, polymaleimide,
polystyryl quaternium salt, polyacrylonitrile, polyvinyl pyridyl etc.

Patent Assignee: MITSUBISHI CHEM IND LTD (MITU)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 63060783	A	19880316	JP 86206289	A	19860902	198817 B

Priority Applications (No Type Date): JP 86206289 A 19860902

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 63060783	A		8		

Abstract (Basic): JP 63060783 A

Recording method is characterised by (i) ink jet recording with water based ink contg. water soluble dye, having sulphonic acid gp. as colourant and (ii) applying aq. soln. contg. basic polymer onto the recorded surface at the same time or, before or after recording. Polymer is compound (I)-(XIV), (wherein l = 100-100000 integer; m = 100-10000 integer; n = 100-100000 integer; R1, R2, R3 = alkyl (which may be substituted with OH); X = halogen atom, OH; P = 100-100000 integer; R = methyl; q = 10-1000 integer; R4 = H, methyl; r = 10-1000 integer; X; halogen atom, OH; R5 = alkyl; R6, R7 = H, methyl; a, b = 10-1000 integer; R8 = H, methyl; d = 10-1000 integer; Y = -O-, -CH2-; e = 10-1000 integer; R9 = alkyl; f = 10-1000 integer; R10 = H, methyl; R11 = lower alkylene; R12, R13, R14 = alkyl (which may be substituted with OH); g = 10-1000 integer; R15 = H, methyl; R16 = lower alkylene; R17, R18 = alkyl which may be substituted with OH); h = 10-1000 integer; R19, R20 = alkyl (which may be substituted with OH); R21 = H, methyl; i = 10-1000 integer; R22, R23 = alkyl; j = 1000-100000 integer).

Pref. basic polymer soln. application is done with jet recording by using another orifice to make almost the same image of ink.

ADVANTAGE - The recording method improves water resistance of recorded image.

O/O

Title Terms: WATER; BASED; INK; JET; RECORD; BASED; POLYAMIDE; POLY; MALEIMIDE; POLY; STYRYL; QUATERNARY; AMMONIUM; SALT; POLYACRYLONITRILE; POLYVINYL; PYRIDYL

Derwent Class: A18; A28; A82; G02; P75

International Patent Class (Additional): B41M-005/00; C09D-011/00

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-W07F; G05-F

Plasdoc Codes (KS): 0013 0016 0031 0203 3002 0207 0231 0250 0257 0278 0292

0353 0640 0892 0934 1045 1279 1283 1311 3193 1415 1417 1588 1592 1602

1606 3124 2000 2014 2506 3251 2585 2609

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 028 034 039 04- 041 046 05- 050 051 053 054 055 059 062 074 079
086 099 103 104 105 109 112 141 147 151 153 155 157 175 185 191 198
200 231 24& 27& 27- 31- 334 336 398 50& 52& 53& 532 533 535 541 546
549 57& 575 583 589 688 720 726

THIS PAGE BLANK (USPTO)

公開特許公報 (A)

昭63-60783

⑤ Int. Cl.

B 41 M 5/00

C 09 D 11/00

識別記号

P S Z
1 0 1

庁内整理番号

A-6906-2H
E-6906-2H
B-8721-4J

④ 公開 昭和63年(1988)3月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑥ 発明の名称 インクジェット記録方法

⑦ 特 願 昭61-206289

⑧ 出 願 昭61(1986)9月2日

⑨ 発 明 者 滝 本 浩 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式
会社総合研究所内
⑩ 発 明 者 米 山 富 雄 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式
会社総合研究所内
⑪ 発 明 者 瀧 勉 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式
会社総合研究所内
⑫ 発 明 者 佐 野 秀 雄 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式
会社総合研究所内
⑬ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
⑭ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

法。

1 発 明 の 名 称

インクジェット記録方法

2 特 許 請 求 の 範 囲

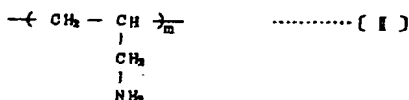
(1) 水性媒体及び着色剤としてスルホン酸基を有する水溶性染料を含有する記録液を、吐出オリフィスから吐出させて記録するインクジェット記録方法において、該記録液の吐出と同時に又は前後して塩基性ポリマーを含有した水性媒体液を被記録材に付着させることを特徴とするインクジェット記録方法。

(2) 前記記録液及び塩基性ポリマーを含有した水性媒体液を各々別個の吐出オリフィスから被記録材上のほぼ同一部分にほぼ同一の画像を形成するように吐出することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録方法。

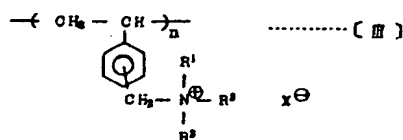
(3) 前記塩基性ポリマーが、下記一般式 [I] ~ [XIV] で表わされる化合物から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法



(式中、n は 100 ~ 100000 の数を示す。)



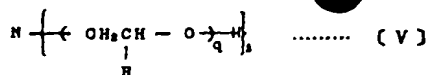
(式中、m は、100 ~ 10000 の数を示す。)



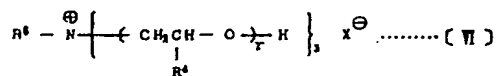
(式中、n は、100 ~ 100000 の数を示し、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ は水酸基で置換されていてもよいアルキル基を示し、X はハロゲン原子又は水酸基を示す。)



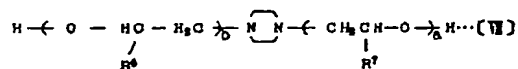
(式中、 D は100~100000を指示。)



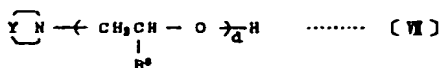
(式中 R は水素原子又はメチル基を示し、 q は10~1000の数を指示。)



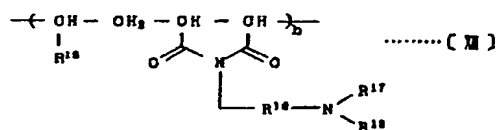
(式中、 R^4 は水素原子又はメチル基を示し、 r は10~1000の数を指示し、 X はハロゲン原子又は水酸基を示し、 R^6 はアルキル基を示す。)



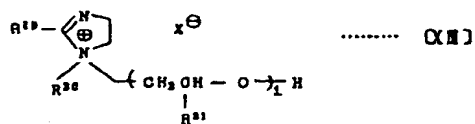
(式中、 R^6 、 R^7 は水素原子又はメチル基を示し、 a 、 b は10~1000の数を指示。)



(式中、 R^8 は水素原子又はメチル基を示し、 R^{11} は低級アルキレン基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は水酸基で置換されていてもよいアルキル基を示し、 g は10~1000の数を指示し、 X はハロゲン原子又は水酸基を示す。)

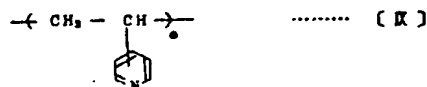


(式中、 R^{15} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{16} は低級アルキレン基を示し、 R^{17} 、 R^{18} は水酸基で置換されていてもよいアルキル基を示し、 h は10~1000の数を指示。)

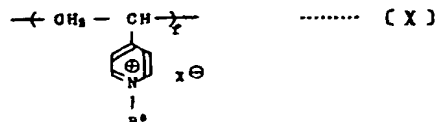


(式中、 R^{19} 、 R^{20} は水酸基で置換されていてもよいアルキル基を示し、 R^{21} は水素原子又は

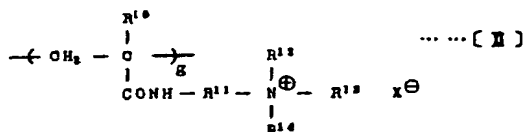
(式中 R^9 は水素原子又はメチル基を示し、 a は10~1000の数を指示し、 Y は $-\text{O}-$ 又は $-\text{CH}_2-$ を示す。)



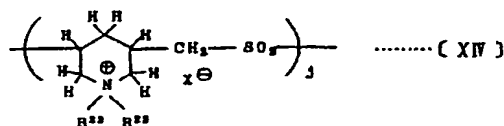
(式中、 o は10~1000の数を指示。)



(式中、 R^{10} はアルキル基を示し、 X はハロゲン原子又は水酸基を示し、 z は10~1000の数を指示。)



はメチル基を示し、 i は10~1000の数を指示。)



(式中、 R^{22} 、 R^{23} はアルキル基を示し、 X はハロゲン原子又は水酸基を示し、 j は1000~100000の数を指示。)

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はインクジェット記録方法に関するものである。詳しくは、本発明は諸堅牢性に優れた印字物を与えるインクジェット記録方法に関するものである。

〔従来の技術〕

インクジェット記録方法において印字物の堅牢性は重要であるが、とりわけ耐水性は、オフィスにかける書類、ポスター等の分野では強く

水につれていく。

この耐水性を改良する手段として、例えば下記のような方法が提案されている。

- ① 新規色素を開発して紙との直接性（親和性）を向上させる。
 - ② 被記録材の表面あるいはその中に色素の耐水化剤を含有せしめる。
 - ③ インク中に色素の耐水化剤を含有せしめる。
- ①の方法に関しては、特開昭59-213776、特開昭59-213368、特開昭60-94477等多数の特許公開公報に記載されており、又②に関しても特開昭56-84992、特開昭56-99693、特開昭57-64591等多数の特許に示されている。③に関しても特開昭56-133376、特開昭58-123767等やはり多くの特許が出版されている。

又、上記①、②、③以外にも、特開昭60-19583の様に反応性染料を含有するインクの吐出と同時に又は前後してアルカリ性水溶液を付着させるといった工夫がなされてい

る。

しかしながら、上述の種々の方法によっても①の場合には、十分な効果が得られなかつたり、あるいは効果が得られても他の堅牢性（耐光性、保存安定性等）が劣つたり溶解性が低下したりするといった欠陥があり、これらの要件を全て満足するには致っていない。

又②に関しては、記録紙として特定の紙を用いることになり電子写真用紙、ボンド紙、ストックフォーム紙等の安価な汎用紙に比べて記録コスト高となり、経済性に問題がある。

又③に関しては色素と耐水化剤の相互作用によりインクとしての保存安定性等に欠陥が生じたり、更に、特開昭60-19583の場合には、色素が特殊な構造に限定される他、本質的に反応染料の色素（反応活性基）が不安定でありインクとしての長期保存安定性に欠陥が生じる等の問題がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、普通紙に記録を行うことが出来、

且つインクに利用できる色素の範囲が広く、しかも印字物は諸堅牢性に優れ、とりわけ、その耐水性に優れているインクジェット記録方法の提供を目的とするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、水性媒体及び着色剤としてスルホン酸基を有する水溶性染料を含有する記録液を、吐出オリフィスから吐出させて記録するインクジェット記録方法において、該記録液の吐出と同時に又は前後して塩基性ポリマーを含有した水性媒体液を被記録材に付着させることを特徴とするインクジェット記録方法をその要旨とするものである。

本発明の記録液の着色剤として使用される水溶性染料としては、アゾ系、アントラキノン系、キノフタロン系、インジゴ系及びフタロシアニン系のスルホン酸基を含有する直接染料及び酸性染料が挙げられ、例えばC.I. Direct Black-17、-19、-22、-32、-51、-80、-91、-151及び-154、

C.I. Direct Blue-86及び-199、C.I. Direct Red-80、C.I. Direct Yellow-86及び-142、C.I. Acid Black-2、-24、-26、-48、-52、-68、-172、-194及び-208、C.I. Acid Blue-9、-185及び-234、C.I. Acid Red-8、-33、-37及び-357、C.I. Acid Yellow-23及び-49及びC.I. Food Black-2が挙げられる。

上記水溶性染料の含有量としては記録液全重量に対して0.5～1.2%の範囲、好ましくは2～8%の範囲が挙げられる。

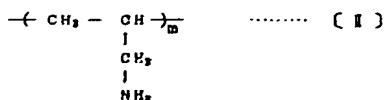
本発明の水性媒体としては、水或は水の他に例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール（#200）、ポリエチレングリコール（#400）、グリセリン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、エチレングリコールモノアルエーテル、エチレング

コールモノメタルエーテル等を含んでいるのが好ましく水性媒体の含有量としては、配製液全重量に対し、20～89.5重量部の範囲が挙げられる。

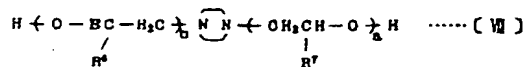
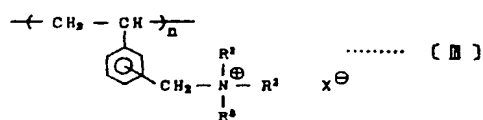
本発明に使用する塩基性ポリマーは下記一般式(I)～(XIV)で表わされる化合物から選ばれる。



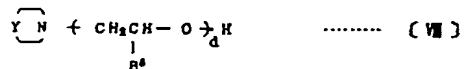
(式中、1は100～100000の数を示す。)



(式中、mは、100～10000の数を示す。)



(式中、R⁴、R⁵は水素原子又はメタル基を示し、a、bは10～1000の数を示す。)



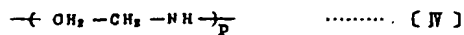
(式中、R⁶は水素原子又はメタル基を示し、dは10～1000の数を示し、Yは-O-又は-CH₂-を示す。)



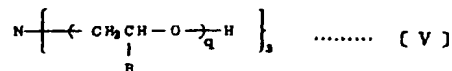
(式中、fは10～1000の数を示す。)



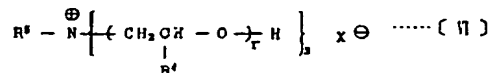
(式中、gは1000～100000の数を示し、R¹、R²、R³は水素基で置換されていてもよいアルキル基を示し、Xはハロゲン原子又は水酸基を示す。)



(式中、pは100～100000の数を示す。)

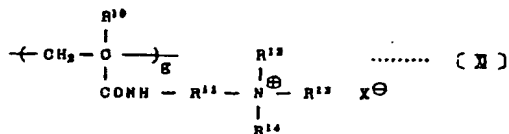


(式中、R⁷は水素原子又はメタル基を示し、qは10～1000の数を示す。)

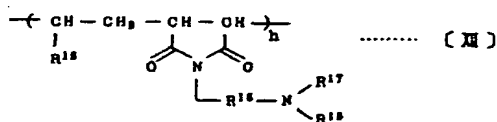


(式中、R⁸は水素原子又はメタル基を示し、rは10～1000の数を示し、Xはハロゲン原子又は水酸基を示し、R⁹はアルキル基を示す。)

(式中、R¹⁰はアルキル基を示し、Xはハロゲン原子又は水酸基を示し、fは10～1000の数を示す。)

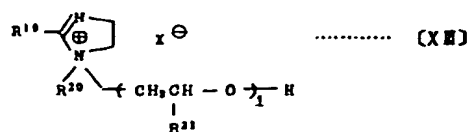


(式中、R¹⁰は水素原子又はメタル基を示し、R¹¹は低級アルキレン基を示し、R¹²、R¹³、R¹⁴は水酸基で置換されていてもよいアルキル基を示し、gは10～1000の数を示し、Xはハロゲン原子又は水酸基を示す。)

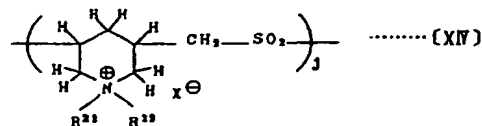


(式中、R¹⁵は水素原子又はメタル基を示し、R¹⁶は低級アルキレン基を示し、R¹⁷、R¹⁸は水

酸基で置換されていてもよいアルキル基を示し、
hは10~1000の数を示す。)

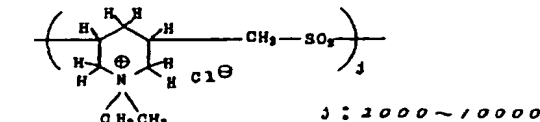
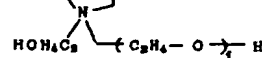
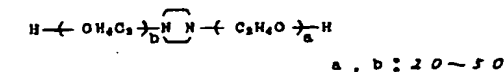
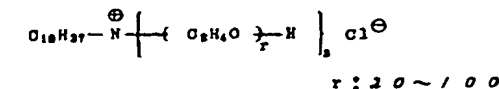
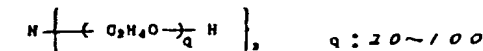
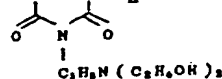
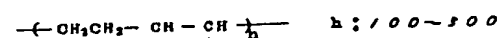
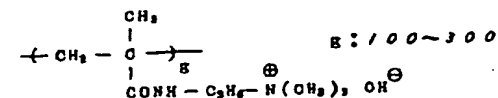
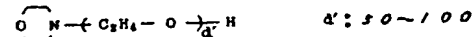


(式中、R¹⁰、R¹¹は水酸基で置換されていてもよいアルキル基を示し、R¹¹は水素原子又はメチル基を示し、1は10~1000の数を示す)



(式中、R¹²、R¹³はアルキル基を示し、Xはハロゲン原子又は水酸基を示し、jは1000~100000の数を示す。)

上記一般式(I)~(XIV)で示される塩基性化合物の具体例としては例えば次のようなものが挙げられる。




これら塩基性化合物を含有させる水性媒体としては配液液を調整するのに使用される前記水性媒体と同じものが使用され、これらの水性媒体の中から使用する塩基性化合物の種類に応じて適宜選ばれる。

又、これら塩基性化合物の使用量としては水性媒体液全重量に対し0.1~10重量%好ましくは0.5~5重量%の範囲が挙げられる。

又上記塩基性化合物は単独で使用する他混合して用いる事もできる。

(発明の効果)

本発明の記録方法によれば、 紙に記録した場合でも耐水性の良好な印字を得ることができる。

又、増色剤として使用する色素は色調、耐光性、溶解性等耐水性以外の諸性質が良好であれば色素そのものの性質として耐水性が劣ついても本発明方法では十分利用することが可能となるので極めて有用な方法である。

実施例

本発明を以下の実施例で更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例 1

C.I. Food Black-2	5 部
エチレングリコール	20 部
水	75 部

上記成分も混合溶解し、0.45μmのメンブランフィルターで加圧ろ過し、超音波で脱気処理を行つてインキを調整した。(Aインクとする。)

実施例 2

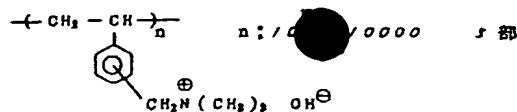
Aインク	C.I. Acid Red-55	5 部
	ジエチレングリコール	10 部
	N-メチルピロリドン	10 部
	水	77 部
Bインク	$\text{-(CH}_2\text{-CH-)}_n$ NH ₂	1:300~500 5 部
	エチレングリコール	20 部
	水	75 部

実施例 1 と同様にして Aインク、Bインクを調整し、印字を行つた結果その印字物の耐水性は、良好な結果を得た。

実施例 3~14

実施例 1 と同様にして、第 1 表に示す Aインク及び Bインクを夫々調整して印字を行なつた。得られた印字物の耐水性試験を行つた結果何れも耐水性は良好であつた。

なお本実施例における耐水性の評価は、印字



エチレングリコール	20 部
水	75 部

上記成分を、混合溶解し 1μmのメンブランフィルターで加圧ろ過し超音波で脱気処理を行つてインキを調整した。(Bインクとする。)

得られた Aインク、Bインクを用いてインクジェットプリンター (Ijet-720; シャープ株式会社製造) で電子写真用紙に印字した。

該プリンターは、16ノズルを有しており、このうち 13ノズルから Aインクを吐出し、その吐出部分に重なる様に 4ノズルから Bインクを吐出して印字を行つた。

得られた印字物は良好な耐水性を示した。これに対して Bインクを使用しない場合は耐水性が著しく不良であつた。

直後の印字物を水中に 30 時間浸漬し印字物のにじみ具合を目視により判断した。

第 1 表

実施例番号	成 分	重量部
3	Aインク	C.I. Direct Blue-199 ジエチレングリコール N-メチルピロリドン 水
		2 10 10 68
	Bインク	$\text{-(CH}_2\text{CH-)}_m$ CH ₂ NH ₂ エチレングリコール 水
		m: 100~500 10 80
4	Aインク	C.I. Direct Red-80 ジエチレングリコールモノメチルエーテル エチレングリコール 水
		2 20 10 68
	Bインク	$\text{H-(O-CH}_2\text{)}_p\text{N(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_q\text{H}$ a, b 30~50 N-メチルピロリドン 水
		10 10 80

実施例番号	成 分	重量%
3	A イング	C.I. Acid Red-33 水 エチレングリコールモノブチルエーテル エチレングリコール N-メチルピロリドン
		3 47 10 10 10
	B イング	$\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}$ $x:70\sim90$ エチレングリコール 水
		10 10 80
6	A イング	C.I. Acid Black-24 ジエチレングリコールモノブチルエーテル 水 プロピレングリコール N-メチルピロリドン
		3 10 63 10 10
	B イング	$\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NH})_x$ $x:1000\sim2000$ N-メチルピロリドン 水
		3 13 80

実施例番号	成 分	重量%
7	A イング	C.I. Direct Red-80 水 グリセリン エチレングリコール
		3 57 13 23
	B イング	$\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}$ $x:80\sim100$ エチレングリコール 水
		10 10 80
8	A イング	C.I. Acid Red 37 水 ジエチレングリコール N-メチルピロリドン
		3 70 10 18
	B イング	$\text{H}_{21}\text{C}_{18}\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}$ $x:80\sim100$ グリセリン 水
		10 10 80

実施例番号	成 分	重量%
9	A イング	C.I. Acid Red-8 水 ジエチレングリコールモノエチルエーテル プロピレングリコール
		2 62 16 20
	B イング	$\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}$ $x:80\sim100$ エチレングリコール 水
		20 10 70
10	A イング	C.I. Acid Blue-254 水 プロピレングリコール N-エチルピロリドン
		4 64 12 20
	B イング	$\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NH})_x$ $x:80\sim100$ プロピレングリコール 水
		10 10 80

実施例番号	成 分	重量%
11	A イング	C.I. Acid Black-48 水 エチレングリコール グリセリン
		6 74 10 10
	B イング	$\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NH})_x$ $x:60\sim80$ グリセリン 水
		15 10 75
12	A イング	C.I. Direct Yellow-86 トリエチレングリコールモノアリルエーテル ブチレングリコール 水
		2 10 10 78
	B イング	$\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NH})_x$ $x:2000\sim3000$ エチレングリコール 水
		3 3 90

実施例番号	成分	重量%
13	A イント C. I. Acid Yellow-23 エチレングリコールモノメチルエーテル トリエチレングリコール 水	2 13 13 68
	B イント $\begin{array}{c} \text{H}_{21}\text{C}_{19} \text{---} \text{N} \text{---} \\ \\ \text{HOH}_2\text{C}_2 \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_2\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{I} \text{---} \text{H} \end{array}$ 1:80~100 エチレングリコール 水	10 10 80
14	A イント C. I. Direct Blue-86 プロピレングリコール 水 エチレングリコール ポリエチレングリコール#400	4 13 61 10 10
	B イント $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\ \\ \text{CONHC}_2\text{H}_5\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^- \end{array}$ g:100~300 N-メチルピロリドン 水	10 10 80